Überführung der d-Fructose in eine neue Monomethyl-ketose

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Carl Adolf Schultz
aus Mainz

N 90

Überführung der d-Fructose in eine neue Monomethyl-ketose

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Carl Adolf Schultz

aus Mainz

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1938

Tag der Promotion: 19. Dezember 1939.

Referenten: Herr Professor Dr. H. Ohle
Herr Professor Dr. H. Leuchs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. H. O h l e ,

bin ich für das große Interesse, das er an meiner Arbeit nahm, zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548011_0135

Allgemeiner Teil.

Die Erscheinungen der Waldenschen Umkehrungen sind in der Hauptsache an Derivaten der Bernsteinsäure und cyclischen 1,2-Oxyden der Hydroaromaten untersucht worden. Bei Verbindungen mit nur einem asymmetrischen Kohlenstoffatom ist bisher in keinem Fall mit absoluter Sicherheit zu sagen, ob zwei Verbindungen dieselbe Konfiguration haben. Ein Vergleich des Drehsinnes lässt keine Rückschlüsse zu, da optisch aktive Säuren und ihre zweifellos konfigurationsanalogen Ester verschiedenen Drehsinn haben können, z.B. Milchsäure und ihre Ester. Ob eine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom unter Waldenscher Umkehrung verläuft oder nicht, lässt sich nur sagen, wenn für Ausgangsstoff und Endprodukt eine absolute Konfigurationsbestimmung vorliegt. Das ist aber bisher nur für fünf Reaktionen der Fall, nämlich für die von R. K u h n und E b e l (1) untersuchten Hydratationen der beiden Äthylenoxyddicarbonsäuren, für den von O h l e und J u s t (2) untersuchten Übergang von d-Fructose zu d-Sorbose, und den von R o b e r t s o n und G r i f f i t h (3) untersuchten Übergang von d-Glucose zu d-Altrose.

R. K u h n stellte die beiden Äthylenoxyddicarbonsäuren aus den Chloräpfelsäuren mit Alkali her. Es gelang ihm die trans-Säure in ihre optischen Antipoden zu spalten und auf diesem Wege die Konfiguration der beiden Säuren sicherzustellen. Ob bei der Bildung des Äthylenoxydringes Waldensche Umkehrung eingetreten ist oder nicht, lässt sich nicht entscheiden, da die Konfiguration der reagierenden Gruppen des Ausgangsmaterials nicht bekannt ist. Die Möglichkeit zu einer Umkehrung ist vorhanden, da ein Substituentenwechsel am asymmetrischen Kohlenstoffatom eintritt. Bei der Oeffnung des Äthylenoxydringes der cis-Verbindung entsteht

sowohl in saurem als auch in alkalischem Milieu nur Traubensäure. Es fand also zu 100 % eine trans-Aufspaltung und damit Waldensche Umkehrung statt. Bei der Hydratation der trans-Säure unter denselben Bedingungen entsteht ein Gemisch aus 60 % Mesoweinsäure und 40 % Traubensäure. Die Aufsprengung des Ringes verläuft hier nicht mehr einheitlich und die Addition geschieht auch in cis-Stellung. Da eine Änderung der Reaktionsbedingungen auf Art und Menge der Reaktionsprodukte keinen Einfluss hat, ist die Ursache des verschiedenen Verhaltens der beiden Säuren nur in dem sterischen Bau des gesamten Moleküls zu suchen. Ähnlich verhalten sich die 1,2-Oxyde der Hydroaromaten. Bei der Hydratation der fünfgliedrigen Verbindungen entstehen im allgemeinen die trans-Diole. Diese Tatsache lässt sich zwanglos aus dem Bestreben erklären, dass gleichwertige Gruppen mit starkem Dipolcharakter eine voneinander möglichst weit entfernte Stellung aufsuchen. Enthält das Molekül ausser Wasserstoff aber noch andere Substituenten, z.B. Phenyl, so öffnet sich der Ring nicht mehr einheitlich und man erhält ein Gemisch der cis- und trans-Isomeren.

Die Untersuchungen über Bildung und Öffnung von Äthylenoxydringen der Zuckerderivate gestalten sich nun besonders übersichtlich, da hier immer ein absoluter Konstitutionsbeweis zu führen ist, sei es durch Abbau der entsprechenden Verbindung oder durch Überführung in Derivate bekannter Konstitution. O h l e und J u s t erhielten bei der alkalischen Abspaltung der Tosylgruppe aus der 3-p-Tosyl-1,2-monoaceton-d-fructose-2,6 die 3,4-Anhydro-1,2-monoaceton-d-psicose-2,6. Die Konstitution dieser Verbindung ist auf der einen Seite gegeben durch die Konfiguration des Ausgangsmaterials und auf der anderen Seite durch die Aufspaltung zur 4-Methyl-1,2-monoaceton-d-sorbose-2,6. Es fand also sowohl bei der Bildung als auch bei der Aufspal-

tung des Äthylenoxydringes Waldensche Umkehrung statt. Im ersten Falle kehrt C_3 um, im zweiten C_4. Es wäre auch denkbar, dass die Bildung des Ringes ohne Umkehrung vor sich geht, nämlich dann, wenn der Pyranosering in cis-trans-Stellung an den Äthylenoxydring angeschlossen ist. Eine derartige Konstitution ist durchaus möglich, ohne dass das pyroide System stark verzerrt ist. Da aber bei der Aufspaltung in 60 % Ausbeute ein Derivat der Sorbose entsteht, kann in diesem Falle kein derartiges Ringsystem vorgelegen haben. Es müsste ja dann an beiden C-Atomen ein Konfigurationswechsel stattgefunden haben, und beide C-O-Bindungen des cyclischen Oxydes wären gesprengt worden. Bei einem derartigen Reaktionsmechanismus müssten auch Di-methylderivate auftreten, die man aber nie beobachtet hat.

R o b e r t s o n und G r i f f i t h spalteten das 2-Benzoyl-3-p-tosyl-4,6-benzyliden-α-methylglucosid und das 2-p-Tosyl-3-benzoyl-4,6-benzyliden-α-methylglucosid mit Natriummethylat in absolutem Methanol. Sie erhielten in fast quantitativer Ausbeute zwei 2,3-Anhydrohexoside, die nicht identisch waren. Das eine ist ein 2,3-Anhydromannose-, das andere ein 2,3-Anhydroallosederivat. Bei der Aufspaltung mit Natriummethylat geben beide Monomethylaltrosederivate. Auch die Spaltung mit Kalilauge unter Druck bei 100° führt zu derselben Hexose. Aus der Verschiedenheit der Anhydrozucker und der Aufspaltung zu Derivaten der Altrose folgt, dass auch in diesem Falle keine cis-trans-äthylenoxydische Ringstruktur vorgelegen haben kann. Die Bildung des Oxydes erfolgt jedesmal unter Waldenscher Umkehrung, und zwar kehrt das Kohlenstoffatom um, das die Tosylgruppe trägt. Die beiden Anhydride sind in Bezug auf die Lage des Äthylenoxydringes Spiegelbildisomere. Bei der Aufspaltung mit Natriummethylat verhalten sich die Isomeren merkwürdigerweise verschieden. Das Anhydromannosid ist erheblich stabiler als das Anhydroallo-

sid. Die Spaltung des Mannosederivates führt zum 3-Methyl-altrosid, die des Allosederivates zum 2-Methyl-altrosid. Im ersten Falle tritt die Umkehrung an C_3 ein, im zweiten an C_2. Wodurch die unterschiedliche Stabilität und Waldensche Umkehrung bedingt sind, lässt sich nicht sagen.

Zum Studium der Erscheinung der Waldenschen Umkehrung bei der Bildung und Öffnung von cyclischen Oxyden stellte ich verschiedene Sulfoderivate der 3-Acetyl-1,2-monoaceton-d-fructose und der entsprechenden Benzoylverbindung dar und untersuchte ihr Verhalten bei der alkalischen Verseifung. Dabei erhielt ich Anhydrohexosen, die ich unter verschiedenen Bedingungen aufspaltete.

Zur Darstellung der in 3 acylierten Monoacetonfructose ging ich von 1,2-4,5-α-Diacetonfructose aus. Sie lässt sich in guter Ausbeute acetylieren und benzoylieren. Die partielle Abspaltung der Isopropylidengruppe in 4,5 nach der Vorschrift von E. F i s c h e r und N o t h (4) verläuft bei kleinen Ansätzen gut. Bei großen Ansätzen stellen sich erhebliche Schwierigkeiten ein, besonders bei der Darstellung der 3-Acetyl-monoaceton-fructose. Ich habe die 3-Benzoyl-monoaceton-fructose auch durch Einwirkung von 80-proz. Essigsäure auf die Diacetonverbindung gewonnen. Auf welchem Wege ich aber diese Verbindung auch darstellte, ich erhielt immer Präparate mit einem niedrigeren Schmelzpunkt als F i s c h e r angibt. Um nun festzustellen, ob ich etwa ein Isomeres in Händen hätte, acetylierte ich zwei Präparate, die nach den verschiedenen Vorschriften dargestellt waren. Ich erhielt in beiden Fällen dieselbe Diacetylverbindung mit dem von F i s c h e r angegebenen Schmelzpunkt. Auch die Reacetonierung der 3-Benzoyl-monoacetonfructose mit wasserfreiem Kupfersulfat als Katalysator führte bei beiden Präparaten in 74-proz. Ausbeute zu der Diacetonverbindung. Für die Darstellung der 3-Acetyl-monoaceton-fructose in größerem Maßstab erwies sich

die Vorschrift von F i s c h e r als nicht geeignet. Auch die Abspaltung der einen Isopropylidengruppe mit 80-proz. Essigsäure führte nicht zu befriedigenden Ausbeuten. In beiden Fällen macht sich die lange Zeitdauer, die man zum Eindampfen der großen Flüssigkeitsmengen benötigt, unangenehm bemerkbar. Man erhält erhebliche Mengen sirupöser, reduzierender Stoffe. Die genaue Vorschrift ist im Versuchsteil wiedergegeben.

Die Tosylierung der 3-Benzoyl-monoaceton-fructose führt zu einer gut kristallisierten 3-Benzoyl-4,5-di-p-tosyl-mono-aceton-fructose. Ich stellte auch das entsprechende Acetylderivat her, das ebenfalls kristallisiert. Die Einführung nur einer Tosylgruppe mißlang. Ich führte diese Versuche nur in der Benzoylreihe aus und erhielt bei der Tosylierung mit einem Mol. Tosylchlorid in schlechter Ausbeute wohl kristallisierte Reaktionsprodukte. Der Schmelzpunkt der Präparate erstreckte sich aber über 20° und ich konnte aus ihnen keinen einheitlichen Stoff isolieren. Ich habe in dieser Richtung auch weiter keine Versuche unternommen, da es mir inzwischen auf anderem Wege gelungen war, Monosulfoderivate der 3-Acyl-monoaceton-fructose darzustellen.

Die 3-Benzoyl-4,5-di-p-tosyl-monoaceton-fructose ist gegenüber Alkali recht beständig. Erst nach langem Kochen tritt Verseifung der Benzoyl- und Abspaltung der Tosylgruppe ein. Versuche, die Benzoylgruppe nach Zemplén zu verseifen, schlugen fehl. Die Umesterung findet nur in geringem Umfange statt, und die benzoylfreie Verbindung reagiert sofort mit dem Natriummethylat weiter unter Abspaltung der Tosylgruppe als Natriumtosylat und Bildung einer Tosylanhydroketose. Man gewinnt den größten Teil des Ausgangsmaterials unverändert zurück. Die Einwirkung von 2 Mol. Natronlauge auf die 3-Benzoyl-4,5-di-p-tosyl-monoaceton-fructose in siedendem Alkohol-Aceton-Gemisch führt zu einer Monotosyl-anhydro-monoaceton-ketose. Die Verbindung kristal-

lisiert in großen, schön ausgebildeten Prismen und reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Sie ist nicht identisch mit der 3,4-Anhydro-5-p-tosyl-monoaceton-psicose von O h l e und J u s t , wie ein Vergleich der Schmelzpunkte und Drehungen zeigt.

Tosylanhydroketose:
Schmp. 117-118°; $[\alpha]_D^{25} = -27,5°$; $CHCl_3$

Tosylanhydropsicose:
Schmp. 95°; $[\alpha]_D^{20} = +4,7°$; $CHCl_3$

Die Verbindung ist gegen Alkali recht beständig. Auch bei einem Versuch, das cyclische Oxyd durch Kochen mit Acetanhydrid-Eisessig aufzusprengen, gewann ich Ausgangsmaterial zurück. Ich möchte aber aus diesen wenigen Versuchen keinen endgültigen Schluss auf die Stabilität des Ringes ziehen, sondern ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass unter geeigneten Versuchsbedingungen der Ring aufgesprengt wird. Ich konnte nämlich die entsprechende Acetylverbindung durch Kochen mit Acetanhydrid-Eisessig in befriedigender Ausbeute in Triacetyl-monoaceton-fructose überführen.

Wie ist nun die Konstitution dieser Monotosyl-monoaceton-anhydro-ketose? Sie kann einen Äthylen- oder Propylenoxydring enthalten. Im ersten Falle wäre es eine 3,4-Anhydro-5-p-tosyl-1,2-monoaceton-d-tagatose-2,6, im zweiten eine 3,5-Anhydro-4-p-tosyl-1,2-monoaceton-l-sorbose-2,6. Es hätte also einmal C_4, das andere Mal C_5 eine Waldensche Umkehrung erlitten. Ich halte es nach den bisherigen Erfahrungen für unwahrscheinlich, dass die Bildung des cyclischen Oxydes ohne Umkehrung stattgefunden hat und eine cis-trans-Bindung der beiden Ringe vorliegt. Ob ein 3,4- oder ein 3,5-Anhydrid vorliegt, lässt sich von vorneherein nicht entscheiden. Ich halte die äthylenoxydische Struktur für wahrscheinlicher und zwar aus folgenden

Gründen: Die Konfiguration des Ausgangsmaterials und die Reaktionsbedingungen sind dieselben wie bei O h l e und J u s t . In diesem Falle entsteht ausschließlich der Äthylenoxydring. Spaltet man die Tosylgruppe bei Zuckerderivaten ab, deren Konstitution keinen Äthylenoxydring zulässt, z.B. bei der 3-p-Tosylmonoaceton-glucose, so zeigt sich, dass die Tosylgruppe ausserordentlich schwer verseifbar ist und als Reaktionsprodukt keine Anhydroverbindung auftritt. Legt man für die Abspaltung einer Tosylgruppe den von O h l e (5) entwickelten Reaktionsmechanismus zugrunde, so scheint es überhaupt, dass sich ein Propylenoxydring nur bei ganz besonders günstigem sterischen Bau des Zuckermoleküls bilden kann.

Ich habe diese Verbindung nun nicht weiter untersucht, da es mir aufschlussreicher erschien, ein Fructosederivat der alkalischen Spaltung zu unterwerfen das nur eine Sulfonsäure-Gruppe im Molekül enthält. Wie schon früher ausgeführt, gelang mir die Einführung nur einer Tosylgruppe in die 3-Acyl-monoaceton-fructose nicht. Ausgehend von der Überlegung, dass durch eine Vergrößerung des Moleküls der Sulfonsäure die vielleicht verschieden großen Veresterungsgeschwindigkeiten der Hydroxylgruppen in 4 und 5 sich bemerkbar machen, oder dass durch sterische Hinderung der Eintritt einer zweiten Sulfonsäuregruppe verzögert wird, unternahm ich Sulfonierungsversuche mit ß-Naphthalinsulfochlorid. Meine Vermutungen wurden vollauf bestätigt.

Bei der Naphthalinsulfonierung der 3-Acetyl- wie der 3-Benzoyl-monoaceton-fructose erhielt ich einen Sirup, der sich in ein gut kristallisiertes Acetylderivat überführen ließ. Ich stellte ausserdem noch die entsprechenden Dinaphthalinsulfoverbindungen dar. Bemerkenswert ist, dass die 3-Benzoyl-4,5-di-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose keinen scharfen Schmelzpunkt hat, sondern sich beim Erhitzen zersetzt. Die Mononaphthalinsulfonierung der 3-Acetyl-monoacetonfructose führt auch bei Änderung der Reaktionsbedingungen immer zu derselben Verbindung. Die beiden Hydro-

xylgruppen besitzen also verschiedene Veresterungsgeschwindigkeit. Daneben entsteht natürlich immer auch etwas Dinaphthalinsulfoverbindung. Bei großen Ansätzen kristallisierte aus den Restmutterlaugen ein Gemisch verschiedener Substanzen, das durch Umkristallisieren nicht zu trennen war. Eine genauere Untersuchung scheiterte aus Mangel an Material. Es ist wahrscheinlich, dass das Gemisch aus den beiden isomeren Mononaphthalinsulfo-di-acetyl- und der Dinaphthalinsulfo-monoacetyl-monoaceton-fructosen besteht. Selbst die reinsten Präparate der 3,x-di-Acetyl-y-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose sind immer noch mit geringen Mengen Dinaphthalin-sulfoverbindung verunreinigt, die sich nicht durch Umkristallisieren entfernen lassen.

Die Abspaltung der Naphthalinsulfogruppe mit einem Mol. Natriummethylat in absolutem Methanol aus der 3,x-di-Acetyl-y,ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose liefert zunächst einen Sirup, der aber ein schön kristallisiertes Acetat gibt. Die Analysenzahlen stimmen auf eine Monoaceton-monoacetyl-anhydro-hexose. Für die Konstitution dieser neuen Anhydroketose stehen drei Möglichkeiten zur Diskussion:

1) 4,5-Anhydro-3-acetyl-1,2-monoaceton-d-fructose-2,6
2) 3,5-Anhydro-4-acetyl-1,2-monoaceton-l-sorbose-2,6
3) 3,4-Anhydro-5-acetyl-1,2-monoaceton-d-tagatose-2,6

Auch bei diesem Anhydrid ist natürlich eine cis-trans-oxydische Struktur möglich. Ich halte sie aber für sehr unwahrscheinlich, da die bisherigen, allerdings nicht zahlreichen Erfahrungen in der Zuckergruppe gegen die Existenz derartiger Ringsysteme sprechen.

Um nun zwischen den drei möglichen Konstitutionen eine Entscheidung treffen zu können, stellte ich zunächst die acetylfreie Anhydroverbindung dar. Die Acetylgruppe lässt sich mit wässrigem Alkali oder nach Zemplén verseifen, ohne dass der Oxydring in Mitleidenschaft gezogen wird. Ich erhielt zunächst einen Sirup, der nicht kristallisieren wollte. Erst die

Sublimation im Vakuum bei 80-100° führte zu einem kristallisierten Produkt. Es zeigt sich, dass die Substanz sowohl in Wasser als auch in allen organischen Lösungsmitteln, ausser den Kohlenwasserstoffen, äusserst leicht löslich ist und überhaupt nur geringe Neigung zeigt in den kristallisierten Zustand überzugehen.

Bei der Tosylierung der Monoaceton-anhydro-ketose erhielt ich eine Monotosyl-monoaceton-anhydro-ketose, die mit der früher beschriebenen Tosyl-anhydro-verbindung identisch war, wie Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Drehung zeigten. Damit ist bewiesen, dass der Anhydroverbindung nicht die Konstitution einer 4,5-Anhydro-monoaceton-fructose zukommt. An der Bildung des cyclischen Oxydes ist also auf jeden Fall das Kohlenstoffatom 3 beteiligt. Man könnte nun aus diesem Befund schließen, dass die Abspaltung einer Sulfogruppe immer von einer Waldenschen Umkehrung begleitet sei. In allen bisher untersuchten Fällen trat bei dieser Reaktion Konfigurationswechsel an dem Kohlenstoffatom ein, das die Sulfogruppe trägt. Auch hier, wo die Möglichkeit der Anhydrisierung mit und ohne Umkehrung gegeben ist, findet Konfigurationswechsel statt. Ich halte diesen Schluss aber nicht für zulässig, sondern bin viel eher der Ansicht, dass entweder die Hydroxylgruppe an C_3 für die Anhydrisierung sterisch besonders günstig liegt oder dass sie durch die Nachbarstellung der acetalisierten Ketogruppe einfach reaktionsfähiger ist als die an C_5.

Ob die Anhydroverbindung einen 3,4-Äthylen- oder einen 3,5-Propylenoxydring enthält, versuchte ich zunächst über die D i e l s' schen Anhydro-osazone (6) zu entscheiden. D i e l s stellte fest, dass sich beim Erhitzen normaler Osazone mit geringen Mengen Mineralsäure unter Wasserabspaltung Pyrazolderivate bilden. Bei der Darstellung des Osazons der 3,6-Anhydroglucose unter den üblichen Bedingungen in essigsaurer Lösung erhält man nun nicht das Osazon der Anhydroglucose sondern ein Pyrazolderivat. Es wird also

unter verhältnismäßig milden Bedingungen ein cyclisches Oxyd aufgesprengt. Da die C-O-Bindung an C_3 aufreißt, das andere an der Ringbildung beteiligte Kohlenstoffatom also keine Waldensche Umkehrung erleiden kann, war in meinem Falle eine absolute Konfigurationsbestimmung möglich. Habe ich eine 3,4-Anhydro-tagatose in Händen, so muss Anhydro-d-galaktosazon entstehen. Liegt 3,5-Anhydro-l-sorbose vor, dann erhalte ich das Anhydro-osazon der l-Galaktose.

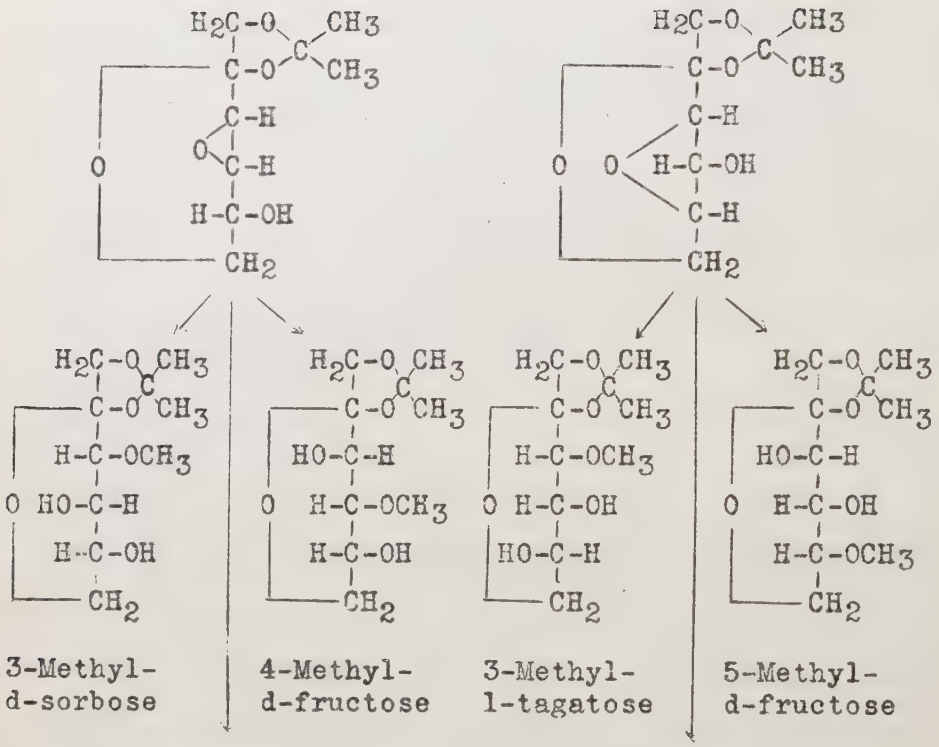
Um diesen Konstitutionsbeweis zu führen, spaltete ich zunächst aus der Anhydro-monoaceton-ketose mit n/10-Schwefelsäure die Isopropylidengruppe ab. Ich erhielt in etwa 40-proz. Ausbeute den freien Anhydrozucker, der nur schwierig zur Kristallisation zu bringen war. Er reduziert Fehling'sche Lösung und zeigt aufsteigende Mutarotation. Daraus stellte ich in der üblichen Weise in essigsaurer Lösung mit Phenylhydrazin das Osazon dar. Nach dem Eindampfen im Vakuum hinterblieb eine gelb- bis dunkelbraun gefärbte Substanz, die in Wasser und Äther sehr schwer, aber in den übrigen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich war. Aus Methanol kristallisiert die Substanz in winzigen, verfilzten Nädelchen, ist aber viel zu leicht löslich, um eine Umkristallisation mit Erfolg durchzuführen. Versuche, die Verbindung aus Wasser-Alkohol-Gemischen umzukristallisieren, führten nur zu amorphen Produkten. Da mir nur geringe Mengen Substanz zur Verfügung standen, die ausserdem noch so gut wie keine Kristallisationsfreudigkeit zeigten, gelang es mir nicht einheitliche Präparate darzustellen, die einen scharfen Schmelzpunkt hatten. Jedenfalls scheint mir sicher, dass ich kein Glucosazon in Händen hatte, da dieses sehr gut kristallisiert und wesentlich andere Löslichkeitseigenschaften hat.

Nachdem mir nun dieser Versuch keinen Einblick in die Konstitution der Anhydroverbindung verschafft und auch die Aufspaltung des freien Anhydrozuckers mit n-Schwefelsäure nur zu harzigen Produkten geführt hatte, schlug ich einen anderen Weg ein. Ich spalte-

te die Monoaceton-anhydro-ketose mit Acetanhydrid-Eisessig in Gegenwart geringer Mengen Pyridin zu einer Triacetyl-monoaceton-ketose auf. Dabei erhielt ich in einer Ausbeute von 50 % Triacetyl-monoaceton-fructose. Das Triacetat wurde durch Drehung, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert. Die Bildung von Fructose ist sowohl aus der 3,4-Anhydro-, als auch aus der 3,5-Anhydroverbindung möglich. Im ersten Falle tritt an C_4, im zweiten an C_5 Waldensche Umkehrung ein. Ich konnte also hier aus den Reaktionsprodukten keinen Schluss auf die Spannweite des Oxydringes ziehen.

Als letzte Möglichkeit blieb jetzt nur noch die Aufspaltung des cyclischen Oxydes mit Natriummethylat. Ich kochte daher die Monoaceton-anhydro-ketose einige Stunden mit einer 5-proz. Natriummethylatlösung und isolierte daraus in 43 % Ausbeute eine kristallisierte Monomethyl-monoaceton-ketose. Die Verbindung schmilzt bei 121-122° und zeigt die spezifische Drehung von $[\alpha]_D^{20} = -66,3^\circ$ in Alkohol. Daneben entstand in ungefähr der gleichen Menge ein Sirup, der auch nach Acetylierung nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Welche Monomethyl-monoaceton-ketosen können nun bei dieser Reaktion entstanden sein? Wie nebenstehende Übersicht zeigt, sind sowohl bei äthylen- als auch bei propylenoxydischer Struktur je vier Isomere möglich. Derivate der d-Tagatose und der l-Sorbose können sich nur bilden, wenn man annimmt, dass eine cis-Öffnung des Ringes und keine Walden'sche Umkehrung eintritt. Das ist aber bei Zuckerderivaten bisher nie beobachtet worden. Ich halte aus diesem Grunde eine derartige Ringöffnung für sehr unwahrscheinlich. Bei cis-Aufsprengung kann die Stellung der Methylgruppe nicht vorausgesagt werden, da man nicht weiß, an welcher Stelle die C-O-Bindung reißt. Bei Transaufspaltung steht sie an dem Kohlenstoffatom, das Walden'sche Umkehrung erleidet. Diese Tatsache lässt sich widerspruchslos aus den theoretischen Vorstellungen von O h l e und Mitarbeitern(7) über die Anlagerung von Natriummethylat an cyclische Oxyde deuten.



Auf Grund der Drehung der von mir dargestellten Monomethyl-monoaceton-ketose kann kein Derivat der Fructose vorliegen. Eine Monomethyl-monoaceton-fructose muss eine viel größere, negative Drehung zeigen. Den Beweis bringt ein Vergleich der Drehungen der entsprechenden Trimethylverbindungen:

Trimethyl-monoaceton-fructose: $[\alpha]_D^{20} = -158,7^\circ$ (H_2O)

Trimethyl-monoaceton-ketose : $[\alpha]_D^{19} = -52,3^\circ$ (H_2O)

Nachdem nun die bisher genannten Möglichkeiten für die Konstitution meiner Monomethyl-monoaceton-ketose mit großer Wahrscheinlichkeit ausschalten, bleibt nur noch zu diskutieren, ob ihr die Konstitution einer 3-Methyl-1,2-monoaceton-l-tagatopyranose oder die einer 3-Methyl-1,2-monoaceton-d-sorbopyranose zukommt. Welche Derivate dieser Ketosen sind nun bekannt? In der Tagatosereihe wurden bisher keine Acetonverbindungen dargestellt, die sich von der Pyranoseform ableiten. Von der Sorbopyranose sind einige Monoacetonderivate bekannt, so der 4-Methyläther und der 3,4,5-Trimethyläther. Eine 4-Methyl-sorbose konnte aus theoretischen Gründen in meinem Falle nicht vorliegen, was auch durch Vergleich der physikalischen Konstanten bestätigt wurde.

Ich habe nun meine Monomethyl-monoaceton-ketose in die Trimethylverbindung übergeführt. Die Methylierung mit Silberoxyd und Jodmethyl nach Purdie führte nicht zu dem reinen Trimethylderivat. Der Methoxylgehalt blieb mit 24,8 % beträchtlich unter dem berechneten von 35,5 %. Ich habe diese unvollständig methylierten Produkte dann nach dem eleganten Verfahren von F r e u d e n b e r g (8) weitermethyliert. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation erhielt ich ein Präparat mit dem theoretischen Methoxylgehalt. Die Trimethylverbindung ist ein wasserhelles, leichtbewegliches Öl, das sich unzersetzt im Hochvakuum destillieren lässt. Vergleicht man ihre physikalischen Konstanten mit denen der Trimethyl-monoaceton-d-sorbose, so ist es recht wahrscheinlich, dass die Verbindungen identisch sind:

3,4,5-Trimethyl-1,2-monoaceton-ketose-2,6:

$$Sdp._{0,15} = 99\text{-}101^{\circ}; [\alpha]_D^{20} = -52,3^{\circ} \text{ und } -53,5^{\circ}(H_2O)$$

3,4,5-Trimethyl-1,2-monoaceton-d-sorbose-2,6:

$$Sdp._{0,25} = 105\text{-}106^{\circ}; [\alpha]_D^{20} = -59,6^{\circ} \text{ und } -59,8^{\circ}(H_2O)$$

Der Drehungsunterschied von 7° kann von Unreinheiten der Präparate herrühren. Nun sind die Siedepunkte und Drehungen keine genügenden Kriterien, um die Identität

zweier Verbindungen zu beweisen. Der absolute Konstitutionsbeweis könnte hier durch den oxydativen Abbau des Trimethyläthers mit Salpetersäure nach der Methode von Haworth durchgeführt werden. Aber dazu hatte ich zu wenig Material in Händen.

Ein Vergleich der Drehungen der 4-Methyl-monoaceton-sorbose und meiner Monomethyl-monoaceton-ketose widerspricht nicht der von mir angenommenen Konstitution:

4-Methyl-monoaceton-sorbose : $[\alpha]_D^{20} = -81,6^\circ (CHCl_3)$

Monomethyl-monoaceton-ketose: $[\alpha]_D^{20} = -66,3^\circ (Alk.)$

Die beiden Drehungen sind von derselben Größenordnung. Überraschend ist allerdings eine Gegenüberstellung der Drehungen der freien Methylzucker:

4-Methyl-d-sorbose : $[\alpha]_D^{20} = +33,2^\circ \longrightarrow +27,5^\circ (Alk.)$

4-Methyl-l-sorbose(9) : $[\alpha]_D^{12} = -30,9^\circ$ (H_2O)

Monomethyl-ketose : $[\alpha]_D^{20} = -28,3^\circ$ (H_2O)

Die Drehung meiner Verbindung in Alkohol konnte ich nicht bestimmen, da sie darin zu schwer löslich war. Über den Einfluss, den die Stellung der Methylgruppe auf das optische Verhalten eines Zuckers hat, liegen bisher noch keine Untersuchungen vor. Es lässt sich daher nicht abschätzen, inwieweit obiger Befund gegen die angenommene Konstitution spricht.

Da ich nun auf keinem der angegebenen Wege einen absoluten Konstitutionsbeweis führen konnte, möchte ich noch einmal kurz die Gründe zusammenfassen, warum ich für die Konstitution der Anhydroverbindung die äthylenoxydische Struktur der propylenoxydischen vorziehe:

1) Die Spaltung der 3,x-Diacetyl-y-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose führt zu derselben Anhydrohexo-se wie die der 3-Acetyl-4,5-di-p-tosyl-monoaceton-fructose. Damit ist bewiesen, dass dem Anhydro-zucker nicht die Konstitution einer 4,5-Anhydro-monoaceton-d-fructose-2,6 zukommt.

2) Bei der Aufspaltung des cyclischen Oxydes mit Na-triummethylat entsteht eine Monomethyl-monoaceton-ketose, deren Drehung in derselben Größenordnung liegt wie die der 4-Methyl-monoaceton-d-sorbose.

3) Die daraus dargestellte Trimethylverbindung zeigt eine Drehung, die um nur 7° mit der der Trimethyl-monoaceton-d-sorbose differiert.

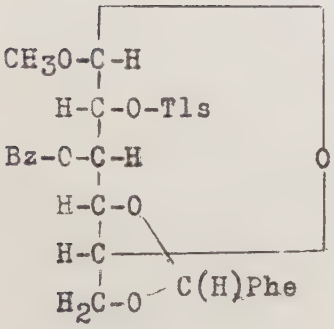
4) Die alkalische Abspaltung einer Sulfogruppe aus einem Zuckermolekül führte bisher nie zur Bildung eines Propylenoxydringes. Selbst bei Verbindungen, in denen nur diese Struktur möglich war, konnte sie nicht erzwungen werden, sondern es trat normale Verseifung der Sulfogruppe ein.

Dass die Aufsprengung der Anhydroverbindung in alkalischem Milieu zu einem anderen Zuckerderivat führt als die mit Acetanhydrid-Eisessig, lässt sich vielleicht wie folgt erklären. In beiden Fällen ging ich von der Acetyl-anhydro-monoaceton-ketose aus. Wird diese nun mit Natriummethylat behandelt, so wird als erstes die Acetylgruppe abgespalten. Die nun freie Hydroxylgruppe wird die neu entstehende Konfiguration so beeinflussen, dass die drei Hydroxylgruppen eine von einander möglichst weit entfernte Stellung aufsuchen, und diese Gruppierung ist bei der Xylo-Konfiguration gegeben. Bei der Aufspaltung in saurem Milieu dagegen bleibt die Hydroxylgruppe verestert. Sie nimmt daher keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion, und andere Faktoren sind für die Ausbildung der neuen Konfiguration verantwortlich zu machen In diesem Zusammenhang wäre es ganz aufschlussreich die beiden Anhydroverbindungen von R o b e r t s o n der alkalischen Spaltung zu

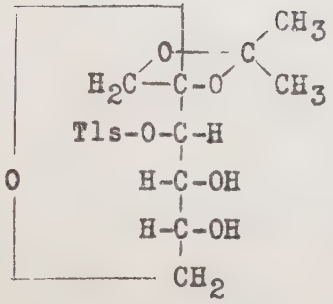
unterwerfen, nachdem die Benzylidengruppe abgespalten ist. Besteht meine Arbeitshypothese zu Recht, so wären als Reaktionsprodukte Derivate der Glucose zu erwarten. Auf der anderen Seite müsste die 3,4-Anhydro-5-acetyl-monoaceton-psicose bei der Spaltung mit Acetanhydrid-Eisessig Triacetyl-monoaceton-fructose liefern in Analogie zu der Aufsprengung der Robertson-Anhydride zu Altrosederivaten.

Man kann nun die von R o b e r t s o n dargestellten Sulfoderivate der α-Methylglucoside und ihre Umwandlungen bei der Behandlung mit Alkali mit denen von O h l e und Mitarbeitern in der Fructosereihe auch unter einem anderen Gesichtspunkt vergleichen. Bei der folgenden Darlegung nehme ich an, dass die von mir dargestellte Anhydroverbindung einen Äthylenoxydring enthält, und folglich die Naphthalinsulfogruppe im Ausgangsmaterial an C_4 steht. Diese Konstitution ist ja nach dem früher Gesagten als die wahrscheinlichste anzusehen.

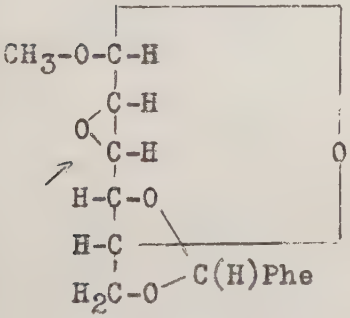
Wie aus den Formelbildern hervorgeht, sind in allen vier Fällen die Kohlenstoffatome an der Reaktion beteiligt, die in α- und ß-Stellung zu der acetalisierten Carbonylgruppe stehen. Verläuft die Abspaltung der Sulfogruppe unter Bildung eines Äthylenoxydringes, so scheint mir sicher, dass der sterische Bau des gesamten Moleküls auf diese Reaktion keinen Einfluss hat. Konfigurationswechsel und Lage des Oxydringes werden nur bestimmt durch die Konstellation der reagierenden Gruppen an den beteiligten Kohlenstoffatomen. Bei der Öffnung des Anhydroringes dagegen wird sich die räumliche Anordnung der Atome insofern bemerkbar machen, dass die eine der C-O-Bindungen des cyclischen Oxydes schwächer ist als die andere. Es scheint sicher, dass hierbei die Reaktionsbedingungen eine große Rolle spielen, wie aus dem verschiedenen Verhalten meiner Anhydroverbindung gegenüber Natriummethylat auf der einen und Acetanhydrid-Eisessig auf der anderen Seite hervorgeht.



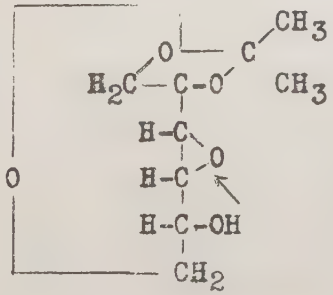
Glucosederivat



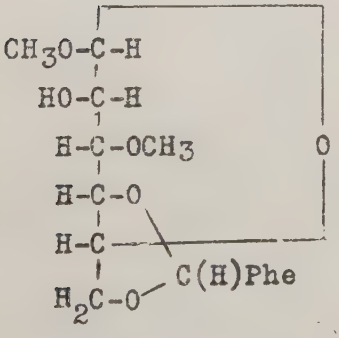
Fructosederivat



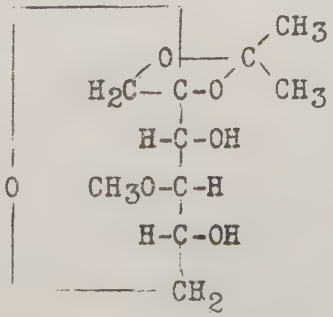
Mannosederivat



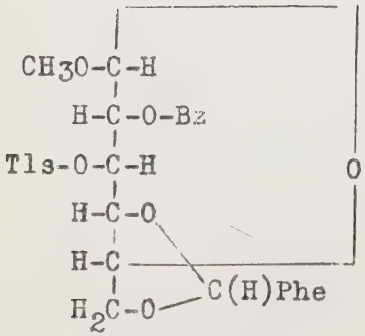
Psicosederivat



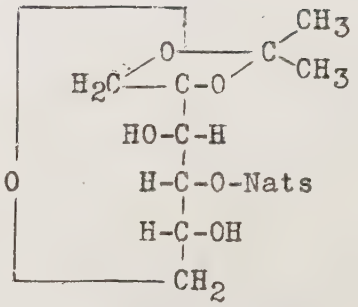
Altrosederivat



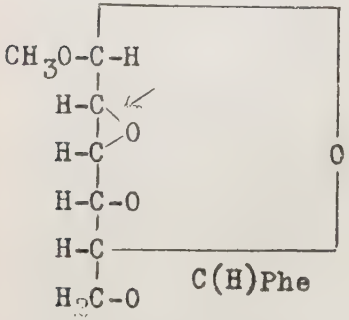
Sorbosederivat



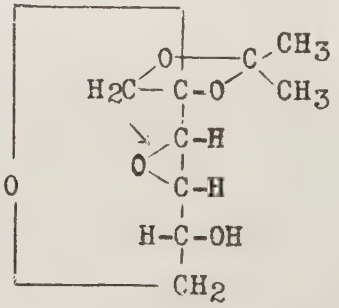
Glucosederivat



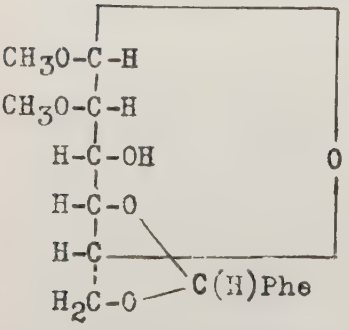
Fructosederivat



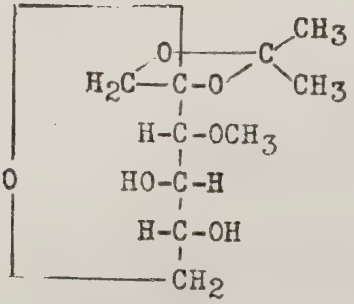
Allosederivat



Tagatosederivat



Altrosederivat



Sorbosederivat

Bei dem Anhydromannosid und bei der Anhydro-monoaceton-psicose stehen der Äthylenoxydring und das verätherte Sauerstoffatom der acetalisierten Carbonylgruppe auf derselben Seite der pyroiden Ringebene. Die Aufsprengung der cyclischen Oxyde mit Natriummethylat findet in beiden Fällen am ß-Kohlenstoffatom statt. Bei den Anhydroderivaten der Allose und der Tagatose liegen die Verhältnisse nun gerade umgekehrt. Der Äthylenoxydring und das Sauerstoffatom befinden sich auf verschiedenen Seiten der Ringebene, und die Ringöffnung geschieht in α-Stellung.

An Hand des vorliegenden Versuchsmaterials lässt sich nur sagen, dass die räumliche Lage des Äthylenoxydringes zu der des verätherten Sauerstoffatoms der acetalisierten Carbonylgruppe für die Öffnung des Oxydes von Einfluss ist. Besteht diese Behauptung zurecht, so müssten die ß-Methyl-2,3-anhydro-hexoside bei der alkalischen Aufspaltung zu Derivaten der ß-Glucose führen. Ob nun aber das Sauerstoffatom die Auflockerung der einen C-O-Bindung des Oxydes bewirkt oder etwa das Wasserstoffatom der acetalisierten Aldehydgruppe, beziehungsweise die CH_2-Gruppe bei Ketosen, weiß man nicht, da ja bisher für keinen Zucker die Konfiguration des Carbonylkohlenstoffatoms für die α - und ß-Form bewiesen ist.

Lohnend wäre auch eine weitere Untersuchung der von mir dargestellten Tosyl-anhydro-monoaceton-ketose. Ich halte es für wahrscheinlich, dass die saure Aufsprengung des Ringes zu einem Derivat der Fructose führt, da die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei der entsprechenden Acetylverbindung. Bei der Abspaltung der Tosylgruppe entsteht jetzt vermutlich die 4,5-Anhydro-monoaceton-fructose. Von hier aus ließen sich dann Derivate der l-Sorbose und der d-Tagatose darstellen. Diese Untersuchungen lagen aber nicht mehr im Rahmen meiner Arbeit.

Versuchsteil.

3-Benzoyl-monoaceton-fructose.

67 g 3-Benzoyl-α-diaceton-fructose wurden in 650 ccm 80-proz. Essigsäure gelöst und 24 Stunden im Brutraum aufbewahrt. Die Lösung wurde im Vakuum bei etwa 35° zur Trockne gedampft. Um die letzten Reste Säure zu entfernen, wurde der kristallisierte Rückstand mit Wasser und Toluol aufgenommen und wieder im Vakuum eingedampft. Ich erhielt so ein Präparat, das bei 190-192° schmolz. F i s c h e r gibt den Schmelzpunkt 202-204° an. Durch Umkristallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln ließ sich der Schmelzpunkt nur unwesentlich steigern Ausserdem erwies sich die Verbindung für die Tosylierung rein genug. Ausbeute 55 g = 93,5 % der Theorie.

Acetonierung.

2 g dieses Präparates wurden mit 10 g wasserfreiem $CuSO_4$ und 40 ccm Aceton 43 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann wurde vom Kupfersulfat abfiltriert und die klare Lösung im Vakuum eingedampft. In genau der gleichen Weise wurde ein Präparat acetoniert, das nach der Vorschrift von E. F i s c h e r und N o t h dargestellt war. In beiden Fällen erhielt ich 1,7 g = 74 % d.Th., 3-Benzoyl-diaceton-fructose, die bei 105-106° schmolz.

3-Benzoyl-4,5-di-p-tosyl-monoaceton-fructose.

Ich löste 10 g 3-Benzoyl-monoaceton-fructose in 35 ccm absolutem Pyridin und gab in kleinen Portionen 12 g Tosylchlorid zu. Die Lösung blieb 3 1/2 Tage im Brutraum und wurde dann in Eiswasser gegossen. Es fiel zuerst ein Öl aus, das aber bald zu einer kristallinen Masse erstarrte. Ich isolierte 18,4 g Rohprodukt vom Schmp. 151-155°. Die Substanz wurde aus Benzin-Benzol (3:1) umkristallisiert, Schmp.164°

bis 165° mit anschließender Zersetzung. Die Ausbeute betrug 13,3 g = 68 % d.Th. Für Drehung und Analyse wurde die Substanz im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd und Paraffin getrocknet.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -175°$; ($CHCl_3$); c = 1,04; $\gamma = -1,82°$

Analyse: 0,1634 g Subst.: 0,3408 g CO_2; 0,0737 g H_2O
0,0855 g Subst.: 0,0631 g $BaSO_4$

$C_{30}H_{32}O_{11}S_2$ (632,4) Ber.: C 56,93 H 5,10 S 10,14 %
Gef.: C 56,88 H 5,05 S 10,14 %

3-Benzoyl-4,5-di-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose.

6,2 g Benzoyl-monoaceton-fructose wurden in 18 ccm Pyridin mit 9,5 g ß-Naphthalinsulfochlorid umgesetzt. Nach 24-stündigem Stehen wurde die Lösung mit Chloroform aufgenommen, zweimal mit Wasser, je einmal mit verdünnter Schwefelsäure und gesättigter Bicarbonatlösung gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Das Chloroform wurde im Vakuum verjagt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Die Substanz zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei ca. 150°.

Drehung: $[\alpha]_D^{21} = -121,2°$; ($CHCl_3$); c = 1,32; $\gamma = -1,60°$

Schwefelbestimmung: 0,1077 g Subst.: 0,0713 g $BaSO_4$

$C_{36}H_{32}O_{11}S_2$ (704,4) Ber.: S 9,11 %
Gef.: S 9,09 %

Die Ausbeute betrug 9,5 g = 71 % d.Th.

3-Benzoyl-ß-naphthalinsulfo-monoacetyl-monoaceton-fructose.

5 g 3-Benzoyl-monoaceton-fructose wurden in 15 ccm Pyridin gelöst und mit 3,8 g ß-Naphthalinsulfochlorid versetzt. Die Lösung blieb 3 Tage im Brutraum. Sie wurde dann mit Äther aufgenommen und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Nach Verjagen des Äthers hinter-

blieb ein mit Kristallen durchsetzter Sirup. Ich nahm ihn mit wenig Äther auf und saugte von den Kristallen ab. Ich erhielt 1,2 g, die ich als Dinaphthalinsulfoverbindung identifizieren konnte. Der zurückgebliebene Sirup wurde mit Acetanhydrid in Pyridin acetyliert. Das Reaktionsprodukt wurde wie oben beschrieben aufgearbeitet. Nach Abdampfen des Äthers erhielt ich eine kristallisierte Substanz, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 135-136° schmolz.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = 160^\circ$; ($CHCl_3$); c = 1,88; $\gamma = -3,01^\circ$

Für die Verbrennung wurde die Substanz im Vakuum bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

C-, H-Bestimmung: 22,39 mg Subst.: 49,83 mg CO_2, 10,20 mg H_2O. - 28,98 mg Subst.: 64,56 mg CO_2, 13,00 mg H_2O

$C_{28}H_{28}O_{10}S$ (556,3)	Ber.:	C 60,40	H 5,07 %
	Gef.:	C 60,71	H 5,09 %
		60,76	5,02 %

Spaltung der 3-Benzoyl-4,5-di-p-tosyl-monoaceton-fructose.

5 g obiger Verbindung wurden in 150 ccm Alkohol gelöst, ein Tropfen Phenolphtalein und 10 ccm Wasser zugegeben. Dann wurden tropfenweise 15,8 ccm n-NaOH zugegeben. Nach dreistündigem Kochen am Rückflusskühler war das Alkali verbraucht. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockene gedampft. Um das gebildete Natriumtosylat abzutrennen, nahm ich den Rückstand mit Wasser auf und filtrierte von dem Reaktionsprodukt ab. Ich isolierte 2,5 g vom Schmp. 112-117°. Da ich durch Umkristallisieren keine Reinigung erzielen konnte, löste ich die Substanz in viel Benzol, gab dieselbe Menge Benzin zu und ließ die Lösung stehen. Nach einigen Tagen schieden sich nebeneinander feine Nädelchen und schön ausgebildete, prismatische Kristalle ab, die

ich auslesen konnte. Ich kristallisierte nochmals auf dieselbe Weise um: 1,0 g 3,x-Anhydro-y-p-tosyl-monoaceton-ketose vom Schmp. 117-118°, 35 % d.Th.

Drehung: $[\alpha]_D^{25} = -27,0°$; ($CHCl_3$); c = 1,11; $\gamma = -0,30°$

Analyse: 23,44 mg, 25,15 mg Subst.: 46,43 mg; 49,98 mg CO_2; 11,94 mg, 12,62 mg H_2O. - 105,11 mg Subst.: 66,67 mg $BaSO_4$

$C_{16}H_{20}O_7S$ (356,2)	Ber.:	C 53,90	H 5,66	S 9,00 %
	Gef.:	C 54,02 54,20	H 5,70 5,61	S 8,71 %

Versuche zur Aufspaltung der 3,x-Anhydro-y-p-tosyl-monoaceton-ketose.

1) Eine kleine Probe der Tosylanhydroverbindung wurde kurze Zeit mit Acetanhydrid-Eisessig (1:1) gekocht. Nach Abkühlen wurde viel Wasser zugegeben und das kristallisierte Reaktionsprodukt abgesaugt. Die Substanz schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol, 117-118°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigte keine Depression.

2) Ich löste einige Milligramm obiger Verbindung in Alkohol, gab einige Tropfen Wasser und n-NaOH zu und kochte die Lösung einige Minuten. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle ab, die bei 116-118° schmolzen; Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial: Schmp. 115,5-118°.

Versuche zur Abspaltung der Benzoylgruppe aus der 3-Benzoyl-4,5-di-p-tosyl-monoaceton-fructose nach Zemplén.

2 g obiger Verbindung wurden in 80 ccm absolutem Methanol gelöst und mit 2 ccm Natriummethylatlösung = 7,5 % der theoretisch erforderlichen Menge und einigen Tropfen Phenolphthtalein zugegeben. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler war die Lösung entfärbt. Ich dampfte sie am Vakuum ein und kristallisierte den Rückstand aus Benzin-Benzol (1:1) um. Die Substanz war

nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Ausgangsmaterial. Ausbeute 79 % der Theorie.

3-Acetyl-monoaceton-fructose.

1) 32 g 3-Acetyl-α-diaceton-fructose löste ich in 200 ccm 80-proz. Essigsäure. Die Lösung blieb zuerst 4 Stunden bei Zimmertemperatur und dann weitere 15 Stunden im Brutraum. Sie zeigte jetzt gegen Fehling'sche Lösung schwaches Reduktionsvermögen. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Es gelang mir aber nicht, die Essigsäure restlos zu entfernen. Ich erhielt 24 g Rohprodukt vom Schmp. 148-151°. Nach Umkristallisieren aus Methanol blieben 17,8 g vom Schmp. 152-153° übrig. E. F i s c h e r gibt den Schmp. 154-155° an. In den Mutterlaugen waren noch Substanzen enthalten, die Fehling'sche Lösung stark reduzierten. Ausbeute 64 % der Theorie.

2) 120 g 3-Acetyl-α-diaceton-fructose wurden in 480 ccm n-Propylalkohol gelöst und auf 40° erwärmt. Dazu wurden 480 ccm n/3-Schwefelsäure gegeben, die ebenfalls auf 40° erwärmt war. Das Ganze blieb eine Stunde bei dieser Temperatur. Dann wurde gekühlt und unter starkem Rühren mit 13,3 ccm 10-n-NaOH gegen Kongo neutralisiert. Die Lösung trennt sich nun in zwei Schichten, unten die wässrige Natriumsulfatlösung, oben der Propylalkohol, der die Monoacetonverbindung gelöst enthält. Um die Trennung noch zu vervollständigen, wurden noch 75 g wasserfreies Natriumsulfat zugegeben. Nachdem ich im Scheidetrichter den wässrigen Teil abgetrennt hatte, dampfte ich die propylalkoholische Lösung im Vakuum bis auf 1/3 ihres Volumens ein. Dabei kristallisiert ein großer Teil der Monoacetonverbindung aus. Er wurde abgesaugt und die Mutterlauge zur Trockne gedampft. Nach Trocknen der Substanz im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium wurde sie im Soxhlet aus Äther umgelöst. Ich erhielt 73 g = 70 % der Theorie 3-Acetyl-monoaceton-fructose vom Schmp. 152-153°.

3-Acetyl-4,5-di-p-tosyl-monoaceton-fructose.

Ich tosylierte in der üblichen Weise 3,2 g 3-Acetyl-monoaceton-fructose in 10 ccm Pyridin mit 5,3 g p-Tosylchlorid. Die Lösung blieb 2 Tage im Brutraum und färbte sich dabei fast schwarz. Beim Eingießen in Wasser fiel ein dunkelbraunes Öl aus, das nicht fest werden wollte. Ich nahm den Sirup daher mit Alkohol auf, kochte einige Zeit unter Zusatz von Tierkohle am Rückflusskühler und filtrierte. Aus dem Filtrat fällte ich mit Wasser 2,7 g kristallinische Substanz. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol schmolz die Verbindung bei 127-128°. Ausbeute 2 g = 29 % d.Th.

Drehung: $[\alpha]_D^{24} = -119,5^\circ$; ($CHCl_3$); c = 2,87; $\gamma = -3,43^\circ$

Analyse: 4,626 mg Subst.: 8,915 mg CO_2, 2,150 mg H_2O. -
7,628 mg Subst.: 5,700 mg $BaSO_4$

$C_{25}H_{30}O_{11}S_2$ (570,4) Ber.: C 52,60 H 5,30 S 11,24 %
Gef.: C 52,58 H 5,20 S 10,26 %

3-Acetyl-4,5-di-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose.

5 g 3-Acetyl-monoaceton-fructose wurden in 30 ccm Pyridin gelöst, mit 8,7 g ß-Naphthalinsulfochlorid versetzt und 2 Tage in den Brutraum gestellt. Die Lösung wurde dann mit Benzol aufgenommen, in der früher beschriebenen Weise gewaschen und getrocknet. Nach Verjagen des Benzols im Vakuum hinterblieb ein Sirup, der beim Anreiben mit Alkohol kristallisierte. Nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol war die Substanz rein und schmolz bei 132-133°. Ausbeute 6,5 g = 53 % d.Th.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -100,0^\circ$; ($CHCl_3$); c = 2,87; $\gamma = -2,87^\circ$

Schwefelbestimmung: 0,1063 g Subst.: 0.0776 g $BaSO_4$

$C_{31}H_{30}O_{11}S_2$ (642,4) Ber.: S 9,98 %
Gef.: S 10,03 %

3,x-Diacetyl-y-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose.

Eine Lösung von 70 g 3-Acetyl-monoaceton-fructose in 350 ccm Pyridin wurde in einer Kältemischung gut gekühlt und dann 62 g ß-Naphthalinsulfochlorid in kleinen Portionen zugegeben. Die Lösung blieb 17 Stunden im Brutraum und wurde dann im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde mit 250 ccm Äther aufgenommen, in der üblichen Weise mit Schwefelsäure und Bicarbonatlösung gewaschen und schließlich mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verjagen des Äthers hinterbleibt ein Sirup, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ich habe ihn daher in 250 ccm Pyridin gelöst und unter guter Kühlung 40 ccm Acetanhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch blieb 18 Stunden im Brutraum. Die Aufarbeitung geschah wie oben, nur mit dem Unterschied, dass statt Äther 300 ccm Benzol als Lösungsmittel verwendet wurden Nach Abdestillieren des Benzols im Vakuum erhielt ich einen Sirup, der aber beim Anrühren mit Methanol kristallisierte. Die Verbindung wurde zweimal aus der fünffachen Menge Methanol umkristallisiert und zeigte dann den Schmp. 142,5-143°. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 60 g = 47 % der Theorie.

Drehung: $[\alpha]_D^{22} = -116,1°$; ($CHCl_3$); c = 1,12; $\gamma = -1,30°$

Schwefelbestimmung: 0,1243 g Subst.: 0,0578 g $BaSO_4$

$C_{23}H_{26}O_{10}S$ (494,3) Ber.: S 6,49 %

Gef.: S 6,39 %

Acetylbestimmung: 23,17 mg Subst.: 2,85 ccm n/30-NaOH

$C_{19}H_{20}O_8S \cdot (COCH_3)_2$ (494,3) Ber.: $COCH_3$ 17,41 %

Gef.: $COCH_3$ 17,61 %

Aus den vereinigten Mutterlaugen konnte ich noch 14,1 g kristallisierter Substanz isolieren, die von 130-140° schmolz. Meine Versuche, dieses Gemisch durch Umkristallisieren zu trennen, schlugen alle fehl. Auf eine genaue Untersuchung wurde vorerst verzichtet.

3,x-Anhydro-y-acetyl-monoaceton-ketose.

Ich löste 60,1 g 3,x-Diacetyl-y-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose in 500 ccm siedendem, absolutem Methanol und gab innerhalb von 35 Minuten eine Lösung von 2,8 g Natrium in etwa 50 ccm absolutem Methanol zu. - Um die Gegenwart von Feuchtigkeit vollkommen auszuschließen, wurde das Natrium unter Toluol geschnitten und abgewogen. - In kurzer Zeit kristallisierten aus dem Reaktionsgemisch erhebliche Mengen Natriumnaphthalinsulfonat aus, sodass weiteres Kochen wegen des lästigen Stoßens unmöglich war. Ich hielt daher die Lösung bei 50°. Nach 2 1/2 Stunden war die Reaktion beendet. Ich filtrierte von dem ausgefallenen Natriumsalz ab, wusch den Rückstand mit 80 ccm Methanol und dampfte die Lösung im Vakuum ein. Nachdem 2/3 des Methanols abdestilliert waren, filtrierte ich nochmals von dem Sulfonat, wusch mit 60 ccm Methanol nach und dampfte am Vakuum zur Trockne. Um die letzten Reste Methanol zu entfernen, wurde mit absolutem, thiophenfreiem Benzol nachdestilliert. Der Rückstand wurde mit insgesamt 150 ccm Benzol erschöpfend extrahiert. An Natriumnaphthalinsulfonat isolierte ich 26,5 g = 91 % der Theorie. Die benzolische Lösung wurde im Vakuum eingedampft.

Da das Ausgangsmaterial etwa 3 % Dinaphthalinsulfoverbindung enthielt, das Reaktionsprodukt also mit 3,x-Anhydro-y-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-ketose verunreinigt war, nahm ich den Sirup mit 20 ccm Methanol auf und goss ihn unter starkem Rühren in 500 ccm Wasser. Die Lösung blieb über Nacht stehen und wurde dann filtriert. Der Filterrückstand zeigte nach Umkristallisieren aus Alkohol den Schmp. 140° unter Zersetzung.

Nach Eindampfen der wässrigen Lösung im Vakuum hinterblieben 22 g Sirup, das sind 90 % der Theorie, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ich nahm ihn daher mit 50 ccm Pyridin und 50 ccm Acetanhydrid auf und ließ das Reaktionsgemisch 22 Stunden im Brut-

raum stehen. Die Lösung wurde im Vakuum bis zur Sirupkonsistenz eingedampft, dann mit 100 ccm Benzol aufgenommen und in der üblichen Weise gewaschen. Nach Verjagen des Benzols blieb ein Sirup zurück, den ich mit 5 ccm Benzol und 20 ccm Benzin aufnahm, worauf spontan Kristallisation eintrat. Zur Vervollständigung stellte ich noch kurz in eine Kältemischung und saugte dann ab. Ich erhielt 19 g Rohprodukt. Sie wurden in 20 ccm Benzol gelöst und nach und nach mit 80 ccm Benzin versetzt. Ich isolierte 14,5 g Acetyl-anhydro-verbindung vom Schmp. 79,5 - 81°. Aus den vereinigten Mutterlaugen gewann ich noch weitere 3,2 g reiner Substanz. Die Ausbeute betrug 17,7 g = 62 % der Theorie.

Drehung: $[\alpha]_D^{23} = -28,6°$; ($CHCl_3$); c = 1,50; γ = -0,43

C-, H-Bestimmung: 3,800 mg Subst.: 7,615 mg CO_2, 2,415 mg H_2O

$C_{11}H_{16}O_6$ (244,1) Ber.: C 54,07 H 6,61 %

Gef.: C 54,66 H 7,11 %

Bei der Acetylbestimmung nach der Halbmikromethode erhielt ich die Werte 22,8 % und 25,6 %, die von dem für Monoacetat berechneten sehr stark abwichen. Trotzdem kann kein Zweifel sein, dass der Verbindung die Konstitution einer Monoacetyl-anhydro-monoaceton-ketose zukommt, wie die dargestellten Derivate beweisen.

Acetylbestimmung: 30,66 mg, 36,37 mg Subst.;

4,88 ccm, 6,49 ccm n/30-NaOH

$C_9H_{13}O_5 \cdot (COCH_3)$ (244,1) Ber.: $COCH_3$ 17,62 %

Gef.: $COCH_3$ 22,83 %

25,59 %

Die Acetylbestimmung bei Sulfoderivaten der Zucker und bei Anhydrozuckern nach der Halbmikromethode gibt in vielen Fällen zu hohe Werte. Das kann nicht von den geringen Mengen Schwefelsäure herrühren, die bei der Destillation mitgerissen werden, besonders

da auch die Methode nach F r e u d e n b e r g bei Anhydrohexosen einen zu hohen Acetylgehalt liefert. Man muss daher annehmen, dass das Zuckermolekül bei der Verseifung in derartiger Weise aufgesprengt wird, dass noch andere flüchtige Säuren entstehen.

Verseifung der 3,x-Anhydro-y-acetyl-monoaceton-ketose nach Zemplén und Tosylierung des Reaktionsproduktes.

Eine Lösung von 1 g Monoacetyl-anhydro-monoaceton-ketose und 5 mg Natrium in 50 ccm absolutem Methanol wurden 15 Minuten gekocht, dann mit 2,2 ccm n/10-HCl gegen Phenolphtalein neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde getrocknet und mit Essigester extrahiert. Nach Verjagen des Lösungsmittels erhielt ich 0,8 g Sirup = 96 % der Theorie. Ich löste die Substanz in 30 ccm Pyridin, gab 1,4 g p-Tosylchlorid zu und ließ das Reaktionsgemisch 40 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösung wurde mit Benzol aufgenommen und wie früher beschrieben gewaschen. Nachdem das Benzol fast ganz im Vakuum abgedampft war, versetzte ich mit einigen Kubikcentimetern Benzin. Die Verbindung kristallisiert sofort in schönen Säulen und schmolz nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzin-Benzol bei 116,5 - 118°. Der Mischschmelzpunkt mit der früher beschriebenen 3,x-Anhydro-y-p-tosyl-monoaceton-ketose vom Schmp. 116,5 bis 118° lag bei 116,5 bis 118°. Auch das optische Verhalten der beiden Verbindungen war gleich.

Drehung: $[\alpha]_D^{25} = -26,8^\circ$; ($CHCl_3$); c = 1,08; $\gamma = -0,29^\circ$

Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 0,8 g = 57 % der Theorie.

3,x-Anhydro-monoaceton-ketose.

16 g der Acetyl-anhydro-monoaceton-ketose wurden in 160 ccm absolutem Methanol gelöst, mit 3,5 ccm Natriummethylatlösung, das sind 5 % der theoretisch erforderlichen Menge, versetzt und 1/2 Stunde am Rück-

flusskühler unter Ausschluss von Feuchtigkeit gekocht. Dann neutralisierte ich mit 25,5 ccm n/10-HCl gegen Phenolphtalein und dampfte die Lösung im Vakuum zur Trockne. Der Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert:

Bad (t°)	Dampf (t°)	Druck (mm Hg)
137	111	0,2
143	113	0,1
145	111	0,08
150	103	0,08
160	60	0,08

Es gingen 10,9 g (82 %) farbloses Destillat über, das fast ganz durchkristallisierte. Ich kristallisierte aus wenig Essigester um und reinigte die Substanz dann noch durch zweimaliges Umlösen aus Petroläther. Der Schmelzpunkt war bei 81-82° konstant.

Die Verbindung ist in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln, abgesehen von den Kohlenwasserstoffen, äusserst leicht löslich. Aus Petroläther lässt sie sich nur mit Erfolg umkristallisieren, wenn man schon ziemlich reine Präparate in Händen hat. Sie kann im Vakuum bei 80-100° sublimiert werden. Aber diese Methode ist recht verlustreich, da die Substanz gegen höhere Temperatur empfindlich ist. Die Verbindung reduziert Fehling'sche Lösung nicht.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -80,7°$; ($CHCl_3$); c = 2,55; $\gamma = -2,06°$

$[\alpha]_D^{22} = -60,0°$; (H_2O); c = 2,66; $\gamma = -1,60°$

C,H-Bestimmung: 3,915 mg Subst.: 7,715 mg CO_2, 2,495 mg H_2O

$C_9H_{14}O_5$ (202,1) Ber.: C 53,44 H 6,98 %

Gef.: C 53,75 H 7,13 %

Methoxylbestimmung: 29,64 mg Subst.: 0,17 ccm n/10-Thiosulfat entspricht 0,3 % Methoxyl.

Die Anhydroverbindung wird also von katalytischen Mengen Natriummethylat nicht angegriffen.

3,x-Anhydro-ketose.

Zur Abspaltung der Isopropylidengruppe löste ich 3 g Anhydro-monoaceton-ketose in 130 ccm n/10-H_2SO_4 und ließ die Lösung bis zur Drehungskonstanz im Brutraum stehen.

Anfangsdrehung: $-1,36^\circ$; c = 2,31; $[\alpha]_D^{21} = -58,9^\circ$

Enddrehung: $+0,13^\circ$; c = 1,85; $[\alpha]_D^{21} = +7,0^\circ$

Die Lösung wurde jetzt mit n-KOH genau gegen Lackmus neutralisiert und im Vakuum zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde dreimal mit je 20 ccm absolutem Alkohol ausgekocht, und die vereinigten Auszüge wieder im Vakuum eingedampft. Den sirupösen Rückstand nahm ich mit wenig Methanol auf und gab tropfenweise Isopropylalkohol zu. Durch wiederholtes Auflösen in Methanol und Fällen mit Isopropylalkohol konnte ich 0,28 g reine Substanz vom Schmp. 142-145° mit anschliessender Zersetzung isolieren. Nach wochenlangem Stehen kristallisierten aus den Mutterlaugen noch weitere 0,65 g aus. Die Ausbeute betrug 39 % der Theorie.

Der Anhydrozucker reduziert Fehling'sche Lösung und zeigt Mutarotation. Er ist in Wasser und Methanol leicht, in allen anderen Lösungsmitteln schwer löslich. Seine Kristallisationsfreudigkeit ist gering.

Drehung: $[\alpha]_D = -56,0^\circ \longrightarrow +16,8^\circ$; ($H_2O$); c = 1,07; l = 0,5; $\gamma = -0,3^\circ \longrightarrow +0,09^\circ$

Die Gleichgewichtsdrehung war nach 21 Stunden erreicht.

C,H-Bestimmung: 4,405 mg Subst.: 7,135 mg CO_2, 2,520 mg H_2O

$C_6H_{10}O_5$ (162,1) Ber.: C 44,42 H 6,22 %

Gef.: C 44,18 H 6,40 %

Die vereinigten Mutterlaugen wurden im Vakuum eingedampft und über Chlorcalcium scharf getrocknet. Es hinterblieben 1,5 g Sirup. Er wurde mit 15 ccm Acetanhydrid-Eisessig (1.2) und 3 Tropfen Pyridin versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung färbte sich in kurzer Zeit fast schwarz. Sie wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und mit Bicarbonatlösung gewaschen, bis die CO_2-Entwicklung aufhörte. Nach Abdunsten des Lösungsmittels blieben dunkel gefärbte Schmieren zurück, die nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten.

Versuch zur Aufspaltung des Anhydrides mit n-H_2SO_4.

Um aus dem Verlauf der Drehungsänderung einen Hinweis bezüglich der Konstitution des entstehenden Zuckers zu erhalten, löste ich 0,1 g 3,x-Anhydro-ketose in einigen Kubikcentimetern n-H_2SO_4 und erwärmte das Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade. Der bei Beginn abgelesene Winkel betrug $-0,69^{\circ}$, nach 30 Minuten stieg er auf $+0,13^{\circ}$, was ungefähr der Gleichgewichtsdrehung der Anhydroverbindung entspricht. Die Lösung verfärbte sich aber nun so stark, dass eine Ablesung unmöglich war.

Versuch zur Darstellung der Anhydro-osazone.

Es wurde 0,5 g Anhydrozucker in 2 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 1,5 g Phenylhydrazin, 1,5 g Eisessig und 1 ccm 50-proz. Essigsäure versetzt und das Ganze 18 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit etwa der dreifachen Menge Wasser verdünnt, und es wurde von der ausgefallenen Substanz abfiltriert. Ich versuchte das Reaktionsprodukt aus reinen Lösungsmitteln, sowie aus Gemischen umzukristallisieren, erhielt aber immer nur amorphe Substanzen. Als höchsten Schmelzpunkt erreichte ich 206°.

Da ich annahm, dass ausser dem Anhydro-osazon noch normales Osazon des Anhydrozuckers entstanden war, löste ich die Substanz in 15 ccm Alkohol, gab 2 Tropfen 5-n-H_2SO_4 zu und kochte die Lösung 5 Stunden am Rückflusskühler. Ich dampfte dann im Vakuum ein. Auch jetzt konnte ich aus dem Rückstand kein einheitliches, kristallisiertes Präparat isolieren.

Aufspaltung der 3,x-Anhydro-y-acetyl-monoaceton-ketose in saurem Milieu zu Triacetyl-monoaceton-fructose.

1 g Acetyl-anhydro-monoaceton-ketose wurden mit 15 ccm Acetanhydrid-Eisessig (1:2) und drei Tropfen Pyridin eine Stunde auf 100° erwärmt und dann 40 Stunden bei Zimmertemperatur belassen. Die Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit 25 ccm Benzol aufgenommen und mit Bicarbonatlösung gewaschen. Nach Verjagen des Benzols hinterblieben 1,1 g Sirup, der im Hochvakuum destilliert wurde: Druck 0,12 mm Hg, Badtemperatur 185-205°. Es ging ein farbloser Sirup über, der sich aus Wasser-Methanol (5:1) umkristallisieren ließ. Ich isolierte 0,7 g Substanz, die bei 98,5 - 99,5° schmolz. Der Mischschmelzpunkt mit Triacetyl-monoaceton-fructose vom Schmp. 97-98,5° lag bei 98,5-99°. Auch die Drehung zeigt den in der Literatur angegebenen Wert.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -135,7°$; (Alk.); c = 1,12; $\gamma = -1,52°$

Monomethyl-monoaceton-ketose.

10 g Acetyl-anhydro-monoaceton-ketose wurden in eine Lösung von 4 g Natrium in 80 ccm absolutem Methanol eingetragen, 4 Stunden unter Ausschluss von Feuchtigkeit am Rückflusskühler gekocht, und blieben dann 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Die Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure gegen Phenolphtalein neutralisiert, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit 150 ccm Essigester erschöpfend extrahiert. Nach Verjagen des Lösungsmittels blieben 8,8 g Substanz zurück, die zum Teil kristallisiert war

Der sirupöse Anteil wurde mit Äther abgetrennt. Die kristallisierte Verbindung wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus Äther gereinigt. Ich isolierte 4,12 g reine Substanz vom Schmelzpunkt 121-122°. Die Ausbeute betrug 43 % der Theorie.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -66,3°$; (Alk.); c = 4,23; l = 0,5; $\gamma = -1,40°$

Methoxylbestimmung: 27,91 mg Subst : 6,9 ccm n/10-Thiosulfat

$C_9H_{15}O_5 \cdot (OCH_3)$ (234,1) Ber.: Methoxyl 13,25 %

Gef.: Methoxyl 12,78 %

Die Monomethylverbindung lässt sich im Hochvakuum destillieren. Sie geht zwischen 126° und 128° über. Die fraktionierte Destillation führt aber nicht zu einer Trennung der Isomeren, da deren Siedepunkte zu dicht zusammen liegen. Der Druck bei der Destillation betrug 0,06 mm Hg.

Die vereinigten Mutterlaugen wurden eingedampft und im Hochvakuum destilliert:

Bad (t°)	Dampf (t°)	Druck (mm Hg)
155	129	0,08
170	130	
190	131	0,07

Ich erhielt 3,65 g Destillat, das nicht zu kristallisieren war.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -98,7°$; (Alk.); c = 4,52; l = 0,5; $\gamma = -2,23°$

Der Sirup wurde in 20 ccm Pyridin gelöst, mit 20 ccm Acetanhydrid versetzt und 18 Stunden in den Brutraum gestellt. Das Reaktionsgemisch wurde im Vakuum eingedampft und wie üblich aufgearbeitet. Nach Verjagen des Lösungsmittels hinterblieben 4,6 g Sirup, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Er ist in

Wasser unlöslich und wenig löslich in Kohlenwasserstoffen. In den übrigen organischen Lösungsmitteln ist er leicht löslich.

Trimethyl-monoaceton-ketose.

Zur vollständigen Methylierung wurden 2 g Monomethylverbindung mit 4,25 g Silberoxyd und 129 g Jodmethyl 12 Stunden unter Ausschluss von Feuchtigkeit rückfliessend gekocht. Das Reaktionsgemisch blieb dann noch 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Ich filtrierte dann vom Silberoxyd ab, wusch mit Methyljodid nach und destillierte das Reaktionsprodukt im Hochvakuum. Bei 121-125° und 0,05 mm Druck ging die Substanz als wasserhelles Öl über, 1.4 g.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -53,8°$; (Alk.); c = 5,98; $\gamma = -3,22°$

Methoxylbestimmung: 37,74 mg Subst.: 18,10 ccm n/10-Thiosulfat

$C_9H_{13}O_3 \cdot (OCH_3)_3$ (262,2) Ber.: Methoxyl 35,5 %

Gef.: Methoxyl 24,8 %

Bei der Destillation war ein erheblicher Kolbenrückstand geblieben, der sich aber bei einer Badtemperatur von 145-180° übertreiben ließ. Ich erhielt 0,62 g Destillat, das großenteils kristallisierte und wahrscheinlich aus umgesetztem Ausgangsmaterial bestand.

Ich methylierte nun die vereinigten Destillate nach der Methode von F r e u d e n b e r g weiter. 2,02 g Sirup wurden in 13 ccm absolutem, thiophenfreiem Benzol gelöst ind 1,3 g Natriumspäne zugegeben. Nach Beendigung der lebhaften Wasserstoffentwicklung kochte ich die Lösung noch 20 Minuten, entfernte das überschüssige Natrium und versetzte mit 6,6 g Jodmethyl. Die ziemlich zähflüssige Lösung wurde 5 1/2 Stunden auf dem Wasserbade gekocht und blieb dann 17 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt und von dem ausgefallenen Natriumchlorid abfiltriert. Nach Verjagen des Lösungsmittels wurde im Hochvakuum destilliert: Badtemperatur 101-145°,

Innentemperatur 82-94°, Druck 0,05-0,03 mm Hg. Ich erhielt 1,3 g eines klaren, leicht beweglichen Öles.

Drehung: $[\alpha]_D$ = -65,7°; (H_2O); c = 3,19; γ = -2,10°

Methoxylbestimmung: 32,51 mg Subst.: 21,03 ccm n/10-Thiosulfat

Ber.: 35,50 % Gef.: 33,42 % Methoxyl

Die 1,3 g Substanz wurden mit 20 ccm Äther aufgenommen, in der oben beschriebenen Weise weitermethyliert und ebenso aufgearbeitet. Bei der Hochvakuumdestillation ging das Öl bei einer Innentemperatur von 99-101° und einem Druck von 0,2 mm Hg über. Ich erhielt 1,0 g Trimethylverbindung.

Drehung: $[\alpha]_D^{19}$ = -52,3°; (H_2O); c = 3,63; γ = -1,90°

$[\alpha]_D^{20}$ = -53,5°; (H_2O); c = 4,08; γ = -2,18°

Methoxylbestimmung: 51,40 mg, 25,61 mg Subst.: 34,97 ccm, 17,75 ccm n/10-Thiosulfat

$C_9H_{13}O_3 \cdot (OCH_3)_3$ (262,2) Ber.: Methoxyl 35,50 %

Gef.: Methoxyl 35,18 %
35,84 %

Monomethyl-ketose.

Zur Abspaltung der Isopropylidengruppe aus der Monomethyl-monoaceton-ketose löste ich 1 g dieser Verbindung in 50 ccm n/10-Schwefelsäure.

Anfangsdrehung: -1,29°; c = 2,00; $[\alpha]_D$ = -64,5°

Drehung nach 17 Stdn. bei 20°: -0,65°

Enddrehung nach 3 Stdn. bei 100°: -0,46°, c = 1,66; $[\alpha]_D$ = -27,7°

Die Lösung wurde mit NaOH genau gegen Lackmus neutralisiert und im Vakuum eingedampft. Den Rückstand extrahierte ich erschöpfend mit 50 ccm absolutem Alkohol.

Nach Abdestillieren des Alkohols erhielt ich 0,85 g Substanz. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol-Essigester (1:1) zeigte sie den Schmp.152-153°.

Drehung: $[\alpha]_D^{20} = -28,3°$; (H_2O); c = 3,58; $\gamma = -1,01°$

C,H-Bestimmung: 5,068 mg Subst.: 8,080 mg CO_2, 3,270 mg H_2O

$C_7H_{14}O_6$ (194,1) Ber.: C 43,30 H 7,27 %

Gef.: C 43,49 H 7,22 %

Methoxylbestimmung: 4,048 mg Subst.: 4,850 mg AgJ

$C_6H_{11}O_5(OCH_3)$ (194,1) Ber.: Methoxyl 16,00 %

Gef.: Methoxyl 15,83 %

3,x-Anhydro-y-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-ketose.

Bei der Spaltung der 3,x-Diacetyl-y-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose mit Natriummethylat isolierte ich immer geringe Mengen einer wasserunlöslichen Substanz, die noch Schwefel enthielt. Die Substanz ließ sich gut aus Alkohol umkristallisieren und zeigte dann einen Zersetzungspunkt von 140°. Wie die Analyse ergab, war sie eine Anhydro-mononaphthalinsulfo-monoaceton-hexose mit vermutlich derselben Konstitution wie die 3,x-Anhydro-y-p-tosyl-monoaceton-ketose, da sie nur aus der 3-Acetyl-4,5-di-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose entstanden sein kann.

Analyse: 4,014 mg Subst.: 8,610 mg CO_2, 1,920 mg H_2O

0,1579 g Subst.: 0,0970 g $BaSO_4$

$C_{19}H_{20}O_7S$ (392,2) Ber.: C 58,13 H 5,14 S 8,17 %

Gef.: C 58,48 H 5,35 S 8,44 %

Drehung: $[\alpha]_D^{22} = -38,7°$; ($CHCl_3$); c = 1,14; $\gamma = -0,44°$

Um festzustellen, ob die Substanz noch freie Hydroxylgruppen enthält, acetylierte ich 0,2 g in der früher beschriebenen Weise. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes erhielt ich aber nur 0,15 g Ausgangsmaterial zurück, wie Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Drehung bewiesen.

Drehung: $[\alpha]_D^{26} = -36,5^\circ$; ($CHCl_3$); c = 1,04,

$\gamma = -0,38^\circ$

Versuch zur Spaltung der 3-Benzoyl-x-acetyl-y-ß-naphthalinsulfo-monoaceton-fructose.

2,5 g obiger Verbindung wurden in 30 ccm absolutem Methanol gelöst. Zu der siedenden Lösung wurde Natriummethylatlösung getropft, die in 15 ccm absolutem Methanol 130 mg Natrium enthielt. Die Spaltung verlief ausserordentlich langsam. Nach zweitägigem Kochen waren erst 72 mg Natrium verbraucht. Ich brach daher den Versuch ab und dampfte die Lösung im Vakuum ein. Der Rückstand wurde mit Essigester erschöpfend extrahiert. Nach Verjagen des Lösungsmittels blieben 1,3 g eines braunen Sirups zurück. Zur Abtrennung des unumgesetzten Ausgangsmaterials nahm ich ihn mit Äther auf und schüttelte die ätherische Lösung dreimal mit Wasser aus. Nach Eindampfen der wässrigen Lösung im Vakuum erhielt ich 0,75 g Sirup, der nicht zur Kristallisation zu bringen war. Ich acetylierte ihn daher in der üblichen Weise und destillierte das Reaktionsprodukt im Hochvakuum. Bei 0,18 mm Druck ging es bei einer Badtemperatur von 160-170° über. Ich isolierte 0,3 g farblosen Sirup, der aber auch nicht kristallisieren wollte.

Literaturverzeichnis.

1) R.Kuhn u. Ebel, B. 58, 919 (1925).

2) H.Ohle u. Just, B. 68, 601 (1935).

3) G.J.Robertson u. Griffith, Journ,chem.Soc. London 1935, II, 1193

4) E.Fischer u. Noth, B. 51, 321 (1918).

5) H.Ohle, Chemie der Monosaccharide und der Glycolyse (1931). Verlag Bergmann, München.

6) O.Diels, A.515, 157 (1935); 525, 94 (1936).

7) F.Just, Dissertation, Berlin 1935.

K.Tessmar, Dissertation, Berlin 1937.

8) K.Freudenberg, B. 56, 2121 (1923).

9) W.Bosshard, Dissertation, Zürich 1935.

Lebenslauf.

Ich, Carl Adolf S c h u l t z , wurde am 10.August 1911 als Sohn des Oberst a.D. Albrecht Schultz und seiner Frau Stefanie, geb. Michel zu Mainz geboren. Von Ostern 1922 besuchte ich das Realgymnasium, Süddeutsches Landerziehungsheim in Schondorf am Ammersee, und legte dort zu Ostern 1931 meine Reifeprüfung ab.

Ich studierte dann Chemie an der Universität München und bestand dort im Juni 1934 das erste Verbandsexamen. Im November 1934 wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert und legte dort im Dezember 1935 das zweite Verbandsexamen ab.

Im April 1936 begann ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. O h l e am 1.Chemischen Institut der Universität Berlin meine Doktorarbeit, die ich im Februar 1938 beendete.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten: M. Bodenstein, K. Fajans, W. Gerlach, K. Hess, O. Hönigschmid, L. Kalb, E. Lange, H. Leuchs, H. Ohle, W. Prandtl, H. Schlenk, E. Schmidt, H. Wieland.